



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00122588. X

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188373C

[22] 申请日 2000.6.16 [21] 申请号 00122588. X
[30] 优先权
[32] 1999.6.17 [33] IT [31] 001348A/1999
[71] 专利权人 艾尼股份公司
地址 意大利罗马
共同专利权人 阿吉佩罗里股份公司
法国石油研究所
埃尼里塞奇公司
[72] 发明人 C·马瑞托 V·彼科洛
J-C·维古 G·佛施耐德
审查员 赵凤阁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 7 页

[54] 发明名称 改进的费-托方法

[57] 摘要

按照费-托法生产重质烃的优化方法，其包括：(a)向反应器中装入反应气体；(b)通过从催化颗粒中内部或外部分离，至少部分回收步骤(a)中形成的重质烃；上述方法的特征在于：在步骤(a)中在下列条件下发生反应：(1)在固体颗粒存在下，其中颗粒的雷诺数(Re_p)大于0.1，(2)保持固体颗粒悬浮高度为H， U_s 、 U_l 和 U_g 的值应当使得Bodenstein值 $Bo_s \leq 1$ ，优选 ≤ 0.4 。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种优化在载体催化剂存在下,以主要由 CO 和 H₂组成的任选用 CO₂ 稀释的反应气体混合物为原料,按照费-托法制备重质烃和分离上述烃的方法,其包括:

(a) 向反应器中送入反应气体,使得固体在液相中分散,这样至少将部分反应气体转化为重质烃,气体流速使得在多相或搅动的湍流条件下操作;

(b) 通过从催化剂颗粒内部或外部分离,至少部分回收步骤(a)中形成的重质烃;

上述方法的特征在于:在步骤(a)中在下列条件下发生反应:

(1) 在固体颗粒存在下,使得颗粒的雷诺值(Re_p)大于0.1,其中

$$Re_p = \frac{d_p \cdot v \cdot \rho_l}{\mu}$$

其中, d_p 为平均粒径, v 为颗粒和液体之间的相对速率, ρ_l 为液体的密度, μ 为液体的粘度;

(2) 保持固体颗粒悬浮高度为 H, U_s、U_l 和 U_g 的值使得 Bodenstein 值 Bo_s ≤ 1, 其中 Bo_s = Pe_s(U_s - U_l)/U_g, 其中 Pe_s 为固体的皮克里特数, U_s 为固体沉降速度, U_l 为液相的循环速度, U_g 为表观气体速度。

2. 根据权利要求1的方法, 其中 Re_p 是 0.11 - 50。

3. 根据权利要求2的方法, 其中 Re_p 为 0.2 - 25。

4. 根据权利要求1的方法, 其中 Bo_s ≤ 0.4。

5. 根据权利要求1的方法, 其特征在于固体催化剂颗粒由负载在氧化铝上的钴组成。

6. 根据权利要求1的方法, 其中从反应器底部向反应器中送入反应气体。

改进的费-托方法

本发明涉及费-托反应的改进方法，其主要存在于气-液-固流化床反应器中的第一反应相和至少部分内部或外部的液体中的固体悬浮液的第二分离相中。

费-托反应存在于通过 CO 催化加氢，任选用 CO₂ 稀释生产主要是线性饱和烃、优选分子中含有至少 5 个碳原子的烃的方法中。

CO 和 H₂ 之间的反应在气-液-固流化床反应器中进行，其中通过气体流和液体流悬浮通常由催化剂颗粒组成的固体。气体通常由反应剂物料组成，即由 CO 和 H₂ 组成，而液体由费-托反应生成的烃组成，任选至少部分循环自反应条件下的液体物质或相关的混合物。

通过适当的分配器从塔底装入任选循环的气体 and 液体，气体和液体的流速应保证在塔中形成湍流。

在气-固-液流化体系，如费-托反应体系中，流体的流速应能保证固体在整个反应体积中几乎均相悬浮，并能有助于除去放热反应产生的热量，以改善反应区和插入塔中的合适交换器之间的热交换作用。

此外，固体颗粒的尺寸应足够大以便它们能容易地从液体产物中分离出来，但也应足够地小以便可以忽略扩散的内颗粒限度（单一粒子效率）和使它们易于流化。

用于浆料反应器中的固体颗粒的平均直径可以为 1-200 微米，不过使用尺寸小于 10 微米的颗粒操作将使得固体从液体产物中分离出来非常昂贵。

因此在费-托法中，如在所有催化剂存在下的三相反应中，在反应和分离步骤中存在最佳颗粒尺寸的问题。

有关固体颗粒的流化，EP-A-520860 中公开了当满足下列等式时，
$$0.5(U_s - U_1) \leq D/H \quad (1),$$

在最佳条件下，用浆料泡罩塔在反应相中操作，其中 U_1 是指液相的循环速率， D 是指固相的轴向分散系数， H 是指（气体+液体+固体）分散高度， U_s 是指如下定义的颗粒的沉降速度：

$$U_s = \frac{1}{18} \cdot d_p^2 \frac{\rho_s - \rho_l}{\mu_L} \cdot g \cdot f(C_p) \quad (2)$$

其中 d_p 是指平均粒径, ρ_s 是指固体的密度, ρ_l 是指液体的密度, μ 是指液体的粘度, g 是指重力加速度, $f(C_p)$ 表示由其他颗粒的存在带来的阻碍函数并取决于颗粒的容积浓度 C_p 。

然而, EP'860 的说明非常不充分, 而且公开了在固-液分离步骤中使用非常小尺寸的明显极限的颗粒。换句话说, EP'860 的技术问题仅仅涉及反应相而不涉及包括反应和固-液分离的整个方法。

总之, EP'860 没有指出任何用于测定固体轴向分散系数 D (鉴定方程式 (1) 中的基本参数) 的方法或相关方法, 它也没有提供任何用于比较的实验值 D 。另外, 如果人们成功地获得 D 值, 假定分散高度 $H = 2D/(U_s - U_l)$ (该值为 (1) 有效范围的极限值), 固体浓度被证明从反应体积的底部至顶部降低为原来的 7.4 分之一。如果该高度减半, 固体浓度的降低因子降至 2.4, 然而也非常高。如上所述, 另一方面, 浆料反应器的最佳条件应当包括在整个催化剂体积中均匀的浓度分布剖面图。

EP-A-450860 也公开了根据斯托克斯定律操作: 事实上文献中已知, 根据斯托克斯定律, 在等式 (2) 的 U_s 定义中引入的术语

$$\frac{1}{18} \cdot d_p^2 \frac{\rho_s - \rho_l}{\mu_L} \cdot g ,$$

表示颗粒的临界沉降速度 U_l 。当雷诺颗粒数 Re_p 小于 0.1 时, 该定律 (参见 Perry 化学工程手册, 第 6 版) 在层流区是有效的。由于雷诺数为液-固体系特性和颗粒尺寸的函数, 一旦确定液相 (费-托合成蜡) 和固体的类型 (用于费-托合成的催化剂, 例如负载在氧化铝上的钴), 有较高的平均粒径极限值, 则这时斯托克斯定律不再有效。

因此, EP'860 公开了用大于 $5\mu\text{m}$ 的粒径操作, 但不超过斯托克斯定律所确定的极限值 d_p 。

例如, 考虑到 EP'860 中提供的用于由费-托蜡和负载在二氧化钛上的钴组成的体系中的数据 ($\rho_l = 0.7\text{g/cm}^3$, $\rho_s = 2.7\text{g/cm}^3$, $\mu = 1\text{Cp}$), 为了使得斯托克斯定律有效, 即 $Re_p < 0.1$, 平均粒径必须小于 $51\mu\text{m}$ (参见进一步详述的 EP'860

的实施例1)。

本领域技术人员熟知, 该粒径尽管对于反应相中的泡罩塔极好, 但在催化剂/液体分离相中会有缺点。

现已发现一种进行费-托反应的方法, 该方法克服了上述缺点, 并能够在反应相和固-液分离相中进行最佳操作, 而基本上不会改变催化剂的活性。

根据此点, 本发明涉及在载体催化剂存在下, 以主要由 CO 和 H₂ 组成的任选用 CO₂ 稀释的反应气体混合物为原料, 按照费-托法制备重质烃和分离上述烃的最佳方法, 其包括:

(a) 向反应器中, 优选从底部装入反应气体, 使得固体在液相中较好地分散, 这样至少将部分反应气体转化为重质烃, 气体流速应当能使得在多相或搅动的湍流条件下操作(即, 在塔中气泡宽尺寸分布的条件下, 通常为约 3mm-80mm);

(b) 通过从催化颗粒内部或外部分离至少部分回收步骤(a)中形成的重质烃;

上述方法的特征在于: 在步骤(a)中在下列条件下发生反应:

(1) 在固体颗粒存在下, 使得颗粒的雷诺数 (Re_p) 大于 0.1, 优选为 0.11-50,

$$\text{更优选为 } 0.2-25, \quad Re_p = \frac{d_p \cdot v \cdot \rho_l}{\mu}$$

其中, d_p 为平均粒径, v 为颗粒和液体之间的相对速率, ρ_l 为液体的密度, μ 为液体的速率;

(2) 保持固体颗粒悬浮高度为 H , U_s 、 U_l 和 U_g 的值应当使得 Bodenstein 值 $Bo_s \leq 1$, 优选 ≤ 0.4 。

Bodenstein 值 (Bo_s) 定义为 $Bo_s = Pe_s (U_s - U_l) / U_g$, 其中 Pe_s 为固体的皮克里特数, U_s 为固体的沉降速度, U_l 为液相的循环速度, U_g 为表观气体速度。固体的皮克里特数 (Pe_s) 定义为 $Pe_s = U_g \cdot H / D_{ax,s}$, 其中 H 为分散高度 (液体 + 固体 + 气体), $D_{ax,s}$ 为固相的轴向分散系数。

本发明方法中使用的催化剂通常包括负载在无机氧化物载体上的 VIII 族金属, 例如铁、钴、钨或相应的混合物。上述催化剂可以含有其他促进剂, 包括选自 I 族、II 族、V 族、VII 族的一种或多种金属。

可用于本发明方法的优选催化剂包括任选含有促进剂且负载在至少一种选

自 Si、Ti、Al、Zn、Sn、Mg、Th 元素的无机氧化物上的钴。就载体的表面积来说，其范围为 $20 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选 $50 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)。

当含有促进剂时，其含量应使得促进剂和钴之间的重量比为 $0.01/1 - 1/1$ ，优选 $0.025/1 - 0.1/1$ 。当催化剂中含有钴时，其含量为 $2 - 50\%$ (重量)，优选 $5 - 20\%$ (重量)。

可用于本发明方法中的催化剂可以按照已知的技术来制备，例如通过胶凝作用、共胶凝作用、浸渍、沉淀、干法浸渍、共沉淀或机械搅拌。在优选的实施方案中，通过浸渍，将载体本身与含钴化合物（或其他可能的促进剂）的溶液接触，将钴和任选的促进剂连结到载体上。钴和可能的促进剂可任选以其本身共浸渍在载体上。用于浸渍中的钴化合物和任选的促进剂可以由任何有机或无机金属化合物组成，所述化合物在高温下在氮气、氩气、氦气或其他惰性气体中加热、在含氧气体中焙烧或用氢气处理后容易分解得到相应的金属、金属氧化物或金属或金属氧化物相应混合物。

可以使用钴化合物（和可能的促进剂），例如硝酸盐、乙酸盐、乙酰丙酮化物、羧基环烷酸盐等。浸渍溶液的量应足以完全润湿载体，通常其体积为载体体积的约 $1 - 20$ 倍，这取决于浸渍溶液中金属的浓度。

浸渍处理可以在宽范围的温度条件下进行。浸渍后，通过在氮气或氧气或两者或空气存在下，在气流中或在部分真空下，加热至 30°C 以上，优选 $30^\circ\text{C} - 125^\circ\text{C}$ 来干燥催化剂。通过使用成型载体或采用常规技术，如压碎、超声波处理或其他工艺，可获得所需尺寸范围内的催化剂颗粒分布。最后，使用已知技术，例如筛选来处理催化剂颗粒得到所需的尺寸。

用于流化催化剂所必需的液相可以是任何在含有压力和温度条件下的液体物质，它能够使催化剂保持悬浮，在反应条件下相对惰性，并且是一氧化碳和氢气的良溶剂。可用于本发明方法的有机液体的具体实例为链烷烃、烯烃、芳香烃、醚、胺和其相应的混合物，条件是它们具有高沸点。高沸点的链烷烃包括 $\text{C}_{10} - \text{C}_{50}$ 直链或支链的链烷烃；高沸点烯烃包括液体聚 α -烯烃；高沸点芳香烃包括单环、多环或稠合环的芳香烃。优选的液体烃溶剂为二十八碳烷或十六碳烷；更优选正链烷烃蜡，即费-托反应产物。

对于本领域技术人员来说，费-托法的反应条件通常是已知的。温度通常为 $160^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$ ，优选 $190^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C}$ ，更优选为 $190^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$ 。压力通常大

于6巴, 优选6-60巴, 更优选10-30巴。随着温度的增加, CO的转化率和甲烷的选择性通常增加, 然而催化剂的稳定性降低。所以, 在由温度导致CO转化率增加的情况下, 目标产物, 即 C_5+ 、优选 C_{10} 的产率可能不会增加。

一氧化碳和氢气之间的比例可以在宽范围内变化。尽管在费-托法中 H_2/CO 的化学计量比为2.1/1, 但是大部分情况下使用较低的 H_2/CO 比例。例如US-A-4681867中公开了优选的 H_2/CO 比例的范围为1/2-1/1.4。任何情况下, 本发明的方法不局限于低 H_2/CO 比例。事实上, 可以使用的 H_2/CO 比例范围约为1.5/1-2.5/1, 优选约1.2/1-2.2/1。

在本发明的反应区中, 通常通过由气泡沿塔上升而导致的移动来悬浮和混合催化剂。

本发明涉及一种气体-液体-固体体系, 其中气体流速应当使得具有湍流形式, 特征在于沿塔上升的气泡直径宽分布(约3-80mm)。泡罩塔反应器内的催化剂的混合和分布通常是由于部分气体以大气泡(约20-80mm)形式穿过塔并向上运动而拖动液体和悬浮在液体中的固体, 所述大气泡的上升速率约为1-2m/s。因此, 相对于均匀流动下的操作(低气体流速, 均匀分布的气泡和较小的尺寸, 3-6mm), 气体引起了固体悬浮于其中的连续相(液体)的巨大涡流, 增加了固体的分散度, 因而产生了均匀的固体轴向浓度分布剖面图。

我们想要指出的是, 本发明的方法包括在反应步骤(a)的操作中, 催化剂颗粒的雷诺数 $Re_p > 0.1$, 优选0.11-50。

正如将要在实施例中进行进一步阐述的那样, 雷诺数(Re_p)为液相密度和粘度的函数, 也是催化剂颗粒的密度及其尺寸的函数。当使用费-托法合成中得到的蜡作为反应液体时(由此确定了在反应条件下的液相特性), 雷诺数可以仅仅随催化剂颗粒的密度和尺寸而有所变化。知道所使用的催化剂颗粒密度(通常与惰性的载体材料的密度相似)的本领域技术人员, 可以得到能使得雷诺数大于0.1, 优选为0.11-50, 更优选为0.2-25的平均粒径。

有关粒径对催化剂活性的影响, 由文献(Iglesia et al., Computer Aided Design of Catalysts, Ed. Becker-Pereira, 1993)可以得知, 对于用于费-托合成的负载钴基催化剂, 当使用尺寸小于200微米的颗粒操作时, 由内部颗粒扩散现象引起的催化剂性能降低几乎没有。

本发明方法的步骤(b)包括通过从反应区中提取一定量的浆料(液体+固

体)，来回收至少部分由费-托反应生成的液体产物。使用例如旋液分离器或过滤器（切向或正面）或优选使用静态滗析器的设备可以完成所需量的液体产物的分离。分离步骤也产生了较浓的浆料，其可以直接循环到费-托反应器中，或可以在催化剂再生步骤中处理或可以部分除去以加入新鲜的催化剂。调整用于分离液体产物和部分再生和/或取代较浓浆料的重整的整个浆料提取方法，以使得反应体积和催化剂的平均浓度保持恒定。

在反应区内部的液-固分离的情况下，可以在反应中使用完全浸渍在浆料（液体+固体）中的过滤装置（例如筒形过滤器）。当在湍流形式的条件下操作时，覆盖过滤器的高速相（气体，液体，固体）防止或使得固体面板的形成降至最低，从而减少了保持和再生过滤表面的干扰。

应当指出的是，本发明方法中步骤（b）是在合适的条件下进行的。事实上我们知道，对于特定流速的浆料（液体+固体），随着粒径的增加，不仅分离区的体积降低，而且也简化了用于从浓缩浆料中分离液体产物所需的装置类型。当采用平均直径为 150 微米而不是 5 微米的颗粒并且使用旋液分离器作为分离装置时，极大地降低了设备的数目；同时可增加单个设备的尺寸，因而简化旋液分离器自身的结构（参见实施例 8 的进一步描述）。对于平均直径大于 100 - 150 微米的颗粒，可以用静态分离器（滗析器）代替旋液分离器，使得分离步骤更容易且不太昂贵。

本发明方法的特征在于该方法不仅是在特定雷诺值范围内进行，而且是在具有沿着反应塔均匀固体浓度分布剖面图 $C_p(x)$ 的条件下进行；例如，相对于固体（催化剂）的平均浓度值 $\bar{C}_p$ ，分布剖面图 $C_p(x)$ 变化最大值为 $\pm 20\%$ 。这等同于 Bodenstein 值 (Bo_s) 等于 0.4。

因此，相对于泡罩塔反应器轴向坐标，固体浓度分布剖面图可以表述为 Bodenstein 值 Bo_s 的函数，在其它参数中， Bo_s 为塔直径的函数。当塔直径增加而其它参数保持恒定时，固体的混合度增加，因此增加了催化剂在反应器内部的分布。根据如下实施例所指出的关系，可以测得符合为获得最佳固体分布而设定的约束条件的塔最小直径。该最小直径也是固体颗粒尺寸的函数。随着颗粒平均直径的增加，塔的最小直径也增加。因此，通过适当地选定反应器的大小，可以获得极好的固相分布。

关于附图，附图 1 表示对于给定的液相，上述固体密度与固体催化剂颗粒

平均直径的关系图，以鉴定斯托克斯定律的有效区 ($Re_p < 0.1$)。

附图 2 表示对于实施例 3 的液-固体系， U_t (固体临界沉降速度) 和作为 d_p (固体平均直径) 函数的 Re_p 的关系图，以鉴定斯托克斯定律的有效区。

附图 3 表示对于多种 Bo_s 参数值，准确地讲为 0.4、1 和 2，归一化的固体轴向浓度分布剖面图 ($C_p(x)/\bar{C}_p$)。

附图 4 表示作为平均粒径函数的塔直径随塔中固体平均浓度变化以满足实施例 7 需要的关系图。

附图 5 表示随粒子大小变化的实壁式固-液分离设备的分类。

附图 6 表示随粒度变化的滤式固-液分离设备的分类。

附图 7 表示具有与 GPM (加仑/分钟) 容量有关的多种尺寸的工业旋液分离器、操作压力损失和颗粒尺寸的使用区域。

提供如下实施例用于更好地理解本发明。

实施例 1

根据专利 EP'860 所公开的内容测量最大的粒径值

专利 EP'860 公开了一种优化浆料泡罩塔操作条件的方法，其中加入到塔中的固体颗粒的尺寸必须大于 5 微米。此外固体沉降速度定义如下：

$$U_s = \frac{1}{18} \cdot d_p^2 \frac{\rho_s - \rho_l}{\mu} \cdot g \cdot f(C_p) \quad (E.1)$$

上述 U_s 等式主要由两个术语组成：

$$\frac{1}{18} \cdot d_p^2 \frac{\rho_s - \rho_l}{\mu} g \text{ 代表通过斯托克斯定律表示的固体临界沉降速度 } U_t;$$

$f(C_p)$ 代表由于存在其它颗粒 (即，固体浓度) 而产生的阻碍效果，对于特别稀的浆料体系 (液-固)，其实际上等于 1，对于非常浓的浆料体系 (最大填充)，其趋向于 0。

已知 (Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed) 的是，在特定的雷诺颗粒数范围内，斯托克斯定律是有效的且适用的，具体讲是， $Re_p < 0.1$ ，其中 $Re_p = d_p \cdot v \cdot \rho_l / \mu$ ，其中 v 是颗粒和液体之间的相对速率；如果液体是分批的，那么 $v = U_t$ 。

根据等式 (E. 1) 定义沉降速度 U_s , EP'860 公开了使用斯托克斯定律有效体系操作。

在 EP'860 实施例 8 中, 测定用于液-固体体系的 U_s , 其中固体由负载在二氧化钛上的催化剂 Co/Re 组成, 液体由蜡组成。在该实施例中, 可以确定的是雷诺颗粒数是“小”的, 因此 U_s 可以按照斯托克斯定律通过乘以函数 $f(C_p)$ 测定。

EP'860 的实施例 8 给出了用于测定 U_s 的固体和液体的特性, 其为:

- 蜡的密度, $\rho_l = 0.7 \text{ g/cm}^3$,
- 蜡的粘度, $\mu = 0.01 \text{ gr/cm/sec}$,
- 催化剂颗粒的密度, $\rho_s = 2.7 \text{ g/cm}^3$ 。

使用这些数据可以得出当 $d_p < 51 \mu\text{m}$ 时, $Re_p < 0.1$ 。

这就是指, 当使用类似于 EP'860 中实施例 8 所述的体系操作时, 为了能够符合条件 (E. 1), 即, 符合该专利主权利要求中含有的斯托克斯定律, 必须使用平均颗粒尺寸小于 $51 \mu\text{m}$, 即 $5 \mu\text{m} < d_p < 51 \mu\text{m}$ 。

实施例 2

测定液-固体体系特性改变条件下的最大粒径值使得斯托克斯定律有效。

在实施例 1 中, 在 EP'860 实施例 8 所述的催化剂/蜡体系的情况下, 测定粒径 d_p 的极限值, 以符合斯托克斯定律。

使用不同密度的催化剂颗粒, d_p 的极限值会改变, 即, 随着颗粒密度的增加, Re_p 小于 0.1 的平均颗粒尺寸减小。

附图 1 显示了当液体的特性与实施例 1 中所述的特性相同时, 颗粒密度对 d_p 极限值的影响使得斯托克斯定律有效, 其中 ρ_s 变化范围为 $1 - 3 \text{ g/cm}^3$ 。附图 1 中所示的曲线代表 $Re_p = 0.1$ 的 d_p 值; 此外, 曲线将 d_p 对 ρ_s 的标绘图分为两个区域: 在曲线以下的区域, 斯托克斯定律是有效的 ($Re_p < 0.1$), 而在上面区域 $Re_p > 0.1$, 因此斯托克斯定律不再有效。

例如, 如果使用密度等于 1.9 g/cm^3 的固体颗粒操作浆料塔反应器时, 平均固体颗粒尺寸必须保持低于 $60 \mu\text{m}$, 以使斯托克斯定律适用。在此情况下, 为了在专利 Exxon EP'860 的范围内操作, 必须使得 $5 \mu\text{m} < d_p < 60 \mu\text{m}$ 。

如果液体的特性与 EP'860 中所述的不同, 例如, 如果 $\mu = 0.005 \text{ gr/cm/sec}$, 那么为了使得 $Re_p < 0.1$, 颗粒必须具有 $d_p < 38 \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸。

可以得知的是, 不仅固体密度, 而且液体粘度 (其取决于所考虑的反应条件) 都能影响 d_p 的极限值使得符合斯托克斯定律: 当液体的粘度降低时, d_p 极限值也降低。

实施例 3

测定固体颗粒的临界沉降速度。

颗粒的临界沉降速度 U_c 通常定义如下 (Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第 6 版):

$$U_c = \sqrt{\frac{2g \cdot m_p (\rho_s - \rho_l)}{\rho_l \cdot A_p \cdot C}} \quad (E.2)$$

假定我们使用通常为球形的颗粒操作时, 等式 (E.2) 变为下式:

$$U_c = \sqrt{\frac{4gd_p (\rho_s - \rho_l)}{3\rho_l C}} \quad (E.3)$$

等式 (E.3) 中出现的阻力系数 C 为雷诺颗粒数 Re_p 的函数。如果 Re_p 小于 0.1, 那么 $C = 24/Re_p$, 等式 (E.3) 变为:

$$U_c = \frac{1}{18} \cdot d_p^2 \cdot \frac{\rho_s - \rho_l}{\mu} \cdot g \quad (E.4)$$

根据斯托克斯定律其对应于临界沉降速度。

当 Re_p 值大于 0.1 时, C 和 Re_p 之间的关系发生改变 (Perry's):

- 当 $0.1 < Re_p < 1000$ (中间区域):

$$C = (24/Re_p) \cdot (1 + 0.14 \cdot Re_p^{0.7});$$

- 当 $1000 < Re_p < 350000$ (牛顿区域): $C \cong 0.445$;

- 当 $Re_p > 10^6$: $C = 0.19 - (8 \cdot 10^4 / Re_p)$ 。

假设例如使用浆料泡罩塔反应器在中间区域 ($0.1 < Re_p < 1000$) 操作的情况下, 希望测定临界沉降速度 U_c , 由于 Re_p 是 U_c 的函数, 不可能事先知道 Re_p 的值来计算 C , 从而根据等式 (E.3) 计算出 U_c 。

通过在等式 (E.3) 中用式 $C = (24/Re_p) \cdot (1 + 0.14 \cdot Re_p^{0.7})$ 代替与所考虑的区域有关的阻力系数 C , 得到隐函数 U_c :

$$U_t = \sqrt{\frac{g \cdot d_p \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot \text{Re}_p}{18 \cdot \rho_l \cdot (1 + 0.14 \cdot \text{Re}_p^{0.7})}} \quad (\text{E.5})$$

通过了解液-固体体系的特性和平均颗粒尺寸, 该等式可以用数值来解析。

附图2显示了, 当体系中的如下值有效时, U_t 值为 d_p 的函数(在 $5 \mu\text{m} < d_p < 1000 \mu\text{m}$ 范围内):

- 蜡的密度, $\rho_l = 0.7 \text{g/cm}^3$,
- 蜡的粘度, $\mu = 0.005 \text{gr/cm/sec}$,
- 催化剂颗粒的密度, $\rho_s = 1.9 \text{g/cm}^3$ 。

附图2还显示了相应的 Re_p 值; 正如所观察到的, 当颗粒的平均直径大于 $38 \mu\text{m}$ 时, 雷诺数 Re_p 大于 0.1, 通过等式 (E.5) 确定 U_t 。

实施例 4

测定函数 $f(C_p)$

代表固体浓度对于沉降速度的阻滞效果的函数 $f(C_p)$ 通常可以描述如下:

$$f(C_p) = (1 - C_p)^n \quad (\text{E.6})$$

对于非常稀的浆料(液体-固体)体系 ($C_p \rightarrow 0$), $f(C_p)$ 实际上等于 1, 而对于非常浓的浆料体系(最大填充), 随着 C_p 的增加, 该值一直降低直至其值趋近于 0。

等式 (E.6) 中的指数 n 取决于雷诺颗粒数 (Perry's):

$\text{Re}_p < 0.3$ 时, $n = 4.65$, 而 $\text{Re}_p > 1000$ 时, $n = 2.33$ 。

在中间区域 n 是 Re_p 的减函数。由 Perry's 中所示的图形可以看出, 通过如下关系可以接近指数 n :

$$n = 4.1721 \cdot \text{Re}_p^{-0.0658} \quad (\text{E.7})$$

实施例 5:

测定固体的分散系数

沿着三相塔反应器轴向坐标的固体分散系数 $D_{a,s}$ 为较难测定的参数。文献 (L. S. Fan, Gas-Liquid-Solid Fluidisation Engineering, 1989) 中的相互关系通常是指可影响塔中相的混合度的空气-水-石英体系 ($\rho_s = 2.5 \text{g/cm}^3$), 其中在小尺寸的塔中含有稀释浓度的固体而没有内部装置(例如管簇热交换

器)。

当设计一个浆料泡罩塔反应器时, 必须在建造塔之前估计 $D_{ax,s}$ 系数, 为了用近似法确定一个(或多个)能够预计 $D_{ax,s}$ 的关系, 必须作出一些假定:

1. 相对于使用均相流(低气体流速, 气泡均匀分布且具有小尺寸 3-6mm), 在多相或湍流条件下(塔中存在宽范围的气泡尺寸, 从约 3-约 80mm)操作塔, 混合效果通常来自部分以大气泡(20-80mm)形式通过塔且以 1-2m/s 的速率向上运动从而拖动液体和悬浮在液体中的固体的气体。因此, 气体引起了固体悬浮于其中的连续相(液体)的巨大涡流, 增加了混合度。在湍流形式中, 可以将固相的混合度与液相的混合度进行比较: $D_{ax,s} \equiv D_{ax,L}$ (Kato et al., from L. S. Fan, Gas-Liquid-Solid Fluidisation Engineering, 1989)。

2. 描述了 $D_{ax,L}$ 的文献中的关系通常显示取决于表面气体速度 U_g , 与指数 0.3-0.5 成正比, 并且取决于塔直径 D_c , 其与指数 1.25-1.5 成正比, 至少对于直径多达 1m 的塔来说 (Fan, Gas-Liquid-Solid Fluidisation Engineering, 1989): $D_{ax,L} \propto U_g^{0.3+0.5} \cdot D_c^{1.25+1.5}$ 。随着塔直径的增加, 可以推测 D_c 对于 $D_{ax,L}$ 的影响降低。当使用直径大于 1 米的塔操作时, 推荐用线性关系 D_c 代替: $D_{ax,L} \propto U_g^{0.3+0.5} \cdot D_c$ 。例如, 如果希望使用 Baird&Rice 关系 (Fan, 1989): $D_{ax,L} = 0.35 \cdot (g \cdot U_g)^{1/3} \cdot D_c^{3/4}$, 对于柱直径大于 1 时, 优选将上述关系变为如下: $D_{ax,L} = 0.35 \cdot (g \cdot U_g)^{1/3} \cdot D_c$, 使得柱直径对于液-固悬浮液的混合度的影响更保守。Baird&Rice 关系以 SI 单位表示。

实施例 6

测定固体的浓度分布剖面图

通过分散-沉降模型估算固体的浓度分布剖面图, 在稳定状态条件下其为:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{Pe_s} \cdot \frac{dC_p}{dx} \right) + \frac{d}{dx} [(U_s - U_L) \cdot C_p] = 0 \quad (E.8)$$

其中

X =尺寸轴向坐标,

Pe_s = 固体的皮克里特数, 定义为 $Pe_s = U_g \cdot H / D_{ax,s}$ 。

等式 (E.8) 解析如下:

$$C_p(x) = \bar{C}_p \frac{Bo_s \cdot \exp(-Bo_s \cdot x)}{1 - \exp(-Bo_s)} \quad (E.9)$$

其中 Bo_s = Bodenstein 值, 定义为 $Bo_s = Pe_s \cdot (U_s - U_l) / U_g = (U_s - U_l) \cdot H / D_{ax,s}$.

附图 3 显示了对于不同 Bo_s 参数值的归一的浓度分布剖面图 ($C_p(x) / \bar{C}_p$).

由附图 3 可以看出, 当 Bo_s 趋于 0 时, 浓度分布剖面图变得均匀. 为了保证固定浓度分布剖面图中 $C_p(x)$ 变化为 $\pm 20\% \bar{C}_p$, 必须在 $Bo_s \leq 0.4$ 的条件下操作塔.

实施例 7:

泡罩塔反应器的几何形状对于固相分散度的影响

可以得知的是, 随着塔径 D_c 和气体表面速率 U_g 的增加, 液相和固相的混合度也增加. 为了使得固体在三相泡罩塔反应器内部具有足够的分散度, 例如通过估算塔中固体浓度的最大变化值等于 $\pm 20\%$ 固体平均浓度, 必须满足如下方程:

$$Bo_s = \frac{(U_s - U_l) \cdot H}{D_{ax,s}} \leq 0.4 \quad (E.10)$$

如果当液体是分批的 ($U_l = 0$) 时满足该方程 (E. 10), 那么当 $U_l \neq 0$ 时更是如此. 为了更保守, 因此等式 (E. 10) 变为如下:

$$Bo_s = \frac{U_s \cdot H}{D_{ax,s}} \leq 0.4 \quad (E.11)$$

(E. 11) 所述的方程取决于分散高度 (气体 - 液体 - 固体) H 、塔径和气体表面速率 (其中 $D_{ax,s}$ 为函数) 以及体系的特性, 如固体颗粒的密度、尺寸和浓度 (其中 U_s 为函数).

因此, 根据催化剂的类型和浓度, 能够研究出满足方程 (E. 11) 所需的最小塔径, 其中变量为分散高度和气体表面速率.

通过在例如等式 (E. 11) 中代替 Baird&Rice 关系以测定 $D_{ax,s}$, 并且经适当重排得到下式:

$$D_c^{4/3} \geq \frac{2.5 \cdot U_g \cdot H}{0.35 \cdot (g \cdot U_g)^{1/3}}$$

$$\text{对于 } D_c \leq 1 \text{ m} \quad (\text{E.12})$$

$$D_c \geq \frac{2.5 \cdot U_g \cdot H}{0.35 \cdot (g \cdot U_g)^{1/3}} \quad \text{对于 } D_c > 1 \text{ m} \quad (\text{E.13})$$

一旦确定 H 、 U_g 和 C_p 得到一特定的空速 ($GHSV = U_g/H$) 和特定的气态反应物转化率 (其取决于所选的催化剂的比活性和反应条件如温度和压力), 通过等式 (E.12) 和 (E.13) 能够测定塔径的最小值, 同时为了满足等式 (E.11) 改变 d_p 和颗粒密度 ρ_p 。通过如下等式给出固体沉降速度 U_s :

$$U_s = U_t \cdot f(C_p)$$

其中 U_t 和 $f(C_p)$ 分别在实施例 3 和 4 中定义。

附图 4 表示涉及如下体系的实施例:

- 分散高度 (气体-液体-固体), $H = 30\text{m}$;
- 反应器入口处的气体表面速率, $U_g = 0.08\text{m/s}$
- 液体密度 (蜡), $\rho_l = 0.7\text{g/cm}^3$;
- 液体粘度 (蜡), $\mu = 0.5\text{cP}$;
- 颗粒密度, $\rho_s = 1.9\text{g/cm}^3$ 。

以平均固体容积浓度 $\bar{C}_p$ (或 $C_{p, \text{平均}}$) 为参数的曲线表示满足作为平均粒径的函数的等式 (E.11) 的最小塔径。

固体容积浓度变化范围为 5 - 30 % v/v。

由附图 4 可以看出, d_p 的增加将引起最小塔径的增加从而满足等式 (E.11), 然而通过增加塔中固体浓度 C_p , D_c 的最小值将降低。

对于不同的颗粒密度, 改变 H 和 U_g , 可以画出类似于附图 4 的曲线。该实施例中选择的 $U_g = 0.08\text{m/s}$ 是指具有完全改进的搅动湍流形式的最小气体速率。通过增加气体速率, 固体的分散度将增加, 因此降低了满足方程 (E.11) 的最小直径; 当分散高度降低时将发生同样的情况。

在工业反应器的设计中, 假定如下条件:

- 分散高度 (气体-液体-固体), $H = 30\text{m}$;

- 反应器入口处的气体表面速率, $U_g=0.08\text{m/s}$
- 液体密度(蜡), $\rho_l=0.7\text{g/cm}^3$;
- 液体粘度(蜡), $\mu=0.5\text{cP}$;
- 颗粒密度, $\rho_s=1.9\text{g/cm}^3$
- 平均固体浓度, $C_p=20\%\text{v/v}$

以获得特定的反应物转化率和烃产率, 并希望使用足够大的颗粒以便容易分离, 但又要足够小以使得内颗粒分散效果降至最小, 例如 $d_p=200\mu\text{m}$, 为了符合条件(E. 11), 即为了获得塔中极好的浓度分布剖面图, 必须估计反应器的最小直径。

由附图4中所示的值可以看出, 结果是 D_c 必须大于或等于330cm。

例如, 在5m直径的工业反应器的情况下, 相对的 Bo_s 值等于 $0.26 < 0.4$, 因此符合方程(E. 11), 由等式(E. 9)描述的固体浓度分布剖面图证明在 $\pm 13\%$ 平均固体浓度 $\bar{C}_p$ 的范围内, 在实施例1中其值等于 $20\%\text{v/v}$ 。

该实施例表明即使当使用较大尺寸的颗粒操作时, 其中斯托克斯等式不再有效($Re_p=8.9 > 0.1$), 也能够通过适当地选定反应器尺寸而获得固相中较好的分散度。

实施例8

催化剂颗粒尺寸对于液-固分离的影响

大家知道随着粒径的增加, 从液体中分离出固体将更容易且不太昂贵。

附图5(W. Leung, Industrial Centrifugation Technology, McGraw-Hill Inc., 1998年3月)显示了随粒度变化的实壁式固-液分离设备的分类。该设备根据两种不同的功能原则进行分类: 动态倾析(其中颗粒导致的加速度非常重要)以及静态倾析(其中离心器的表面特性非常重要)。由附图5可以看出, 随着颗粒尺寸的增加, 所需重力加速度(G值)或所需的表面分别减小。减小G值意味着减小旋转速率, 因此节能。减小表面意味着减小设备的尺寸。

附图6(W. Leung, Industrial Centrifugation Technology, McGraw-Hill Inc., 1998年3月)显示了随粒度变化的滤式固-液分离设备的分类。该设备根据两种不同的功能原则进行分类: 压滤(其中过滤器的上流和下流之间产生的压差非常重要)以及过滤离心(其中颗粒导致的加速度非常重要)。由附图6可以看出, 随着粒度的增加, 所需的压力或重力加速度(G值)分别减小。

减小压力或G值意味着减小所需的功，因此节能。

附图 7 (the commercial publication under the care of Dorr-Oliver, The DorrClone Hydrocyclone, Bulletin DC-2, 1989) 显示了不同尺寸的工业旋液分离器的使用区域，其为 GPM 容量、操作压力损失和粒度的函数。

旋液分离器是利用固体和液体之间的密度差以及产生的离心力的静态仪器，用于从悬浮固体的流体中分离出固体颗粒。例如，假定待处理的液-固悬浮液的容量为 $680\text{m}^3/\text{h}$ ，等于约 3000GPM (固体比重为 2.7，固体浓度为 25% (重量)，分离效率为 95%)，根据下表可以看出，增加固体颗粒的粒度，能够使用较少数目但直径较大的旋液分离器：

粒径	旋液分离器	总容量/单个旋液分离器容量	所需的旋液分离器数	压降(Psig)
5 微米	10mm	3000/0.9	3333	40
44 微米	3 英寸(76mm)	3000/20	150	10
100 微米	24 英寸(610mm)	3000/700	4	5
150 微米	48 英寸(1219mm)	3000/3000	1	5

由上表可以清楚地看出，从 5 微米的固体颗粒变为 150 微米的固体颗粒时，旋液分离器数从 3000 变为 1。这就降低了巨大成本，有两个原因：第一是减少了所需所旋液分离器数目，第二是降低了建造困难，建造困难随旋液分离器直径的降低而增加。

上述实施例的总结

上述实施例的目的是证明：

- 通过在斯托克斯定律的有效范围内操作，即 $Re_p < 0.1$ (如专利 Exxon EP'860 所公开的)，必须限定操作浆料反应器所需的平均颗粒直径。
- 雷诺颗粒数 Re_p 取决于体系的特性和固体密度，因此限定 d_p 使得斯托克斯定律有效，同样也取决于体系的特性。
- 为了有利于液体/固体的分离装置，优选使用较大平均直径 (与可以忽略的催化剂效率的降低相容) 的固体颗粒，例如 100 - 200 微米，不再可能在斯托克斯定律的有效范围内操作。为了测定颗粒的沉降速度，必须使用不同于上述实施例中所述斯托克斯定律的关系。

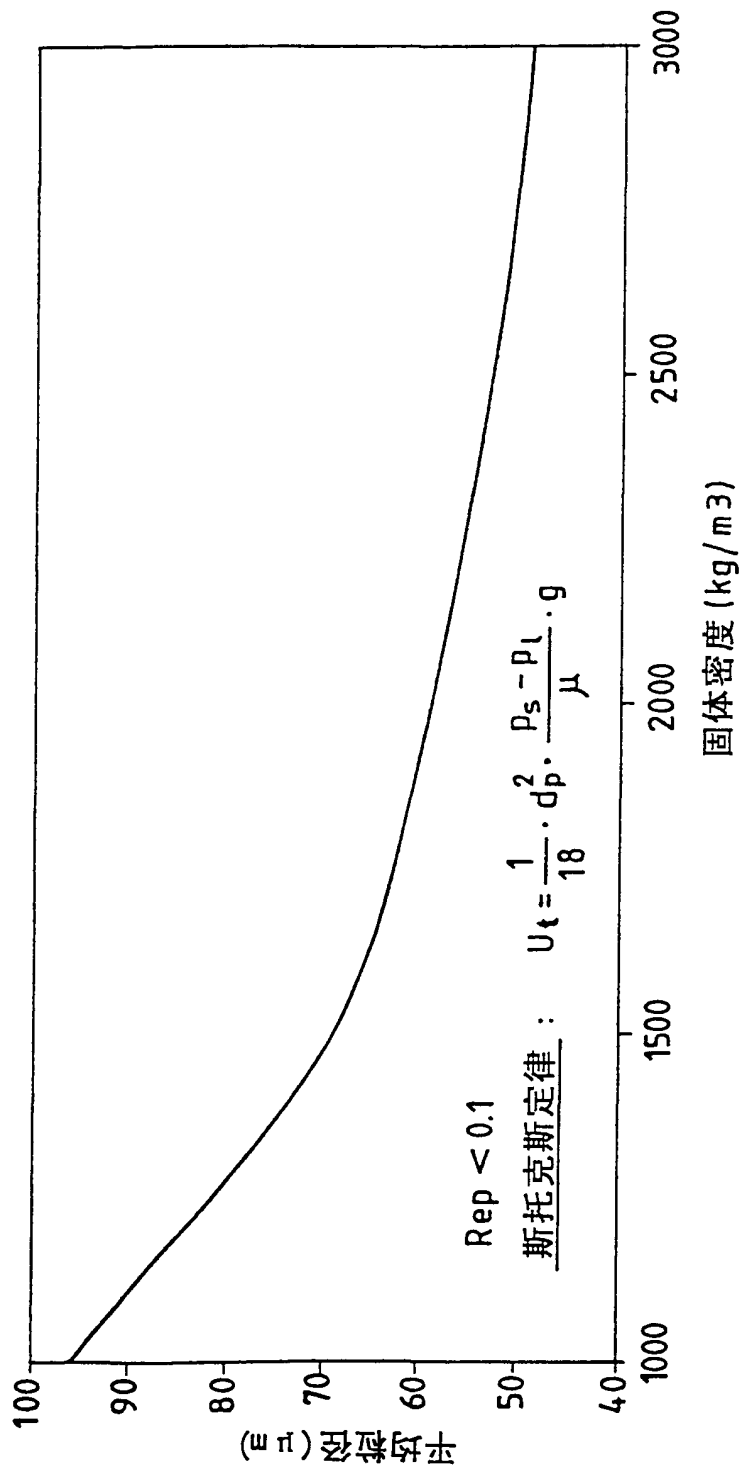
- 固体颗粒尺寸的增加意味着增加固体沉降速度而体系中的所有其他参数保持不变。为了使泡罩塔反应器内部具有最佳固体分布，优选给出反应器的尺寸（尤其是塔径）以使得符合 Bo_s 极限值 ≤ 1 ，优选 $Bo_s \leq 0.4$ 。

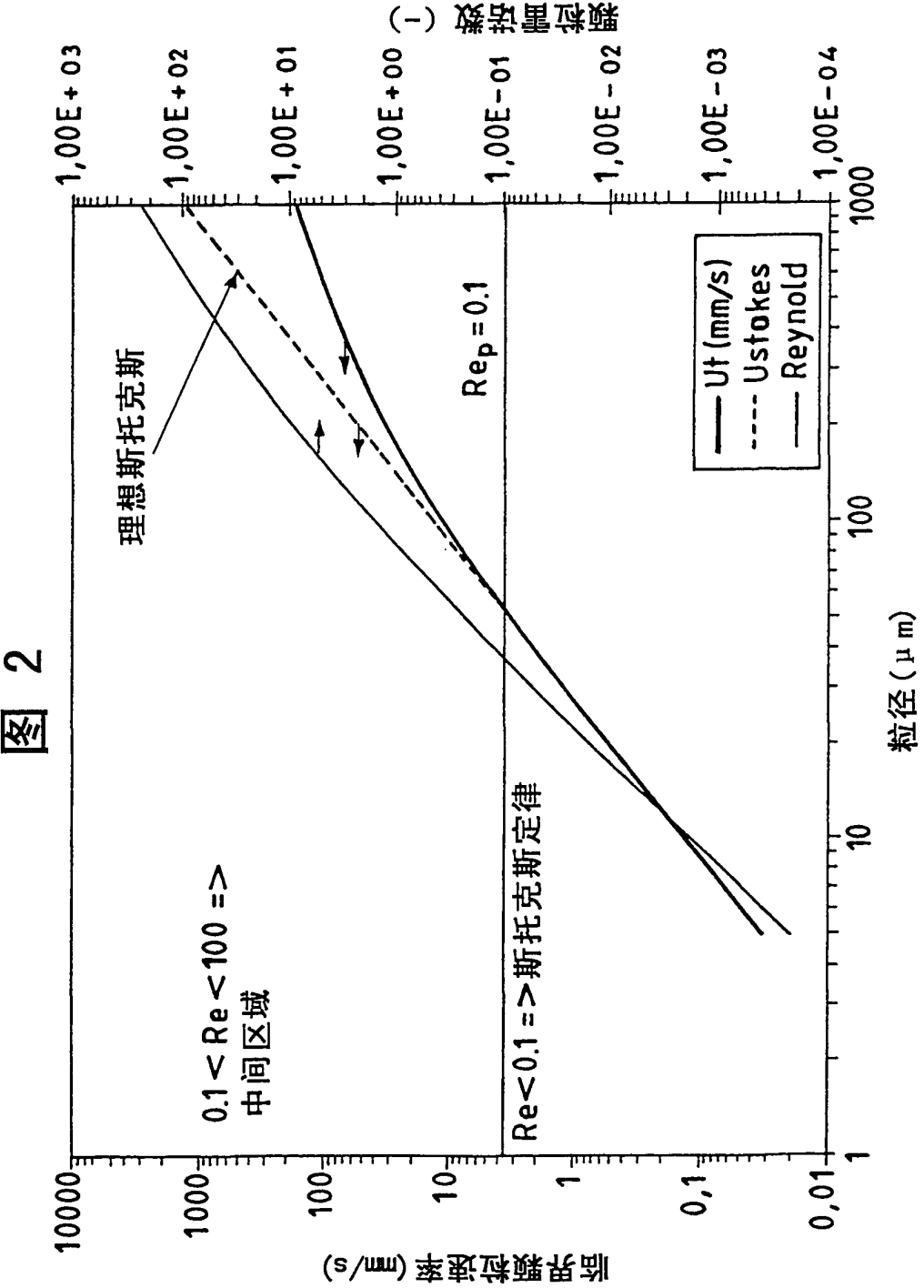
- 对于工业尺寸的反应器和代表费-托合成反应的体系， Bo_s 值小于 0.4，即，即使是在使用能使得 $Re_p \gg 0.1$ （斯托克斯定律的有效范围之外）的粒径操作时，也具有最佳的固相分散，同时也有助于液-固分离。实际上，随着粒径的增加，分离步骤所需的体积减小，也降低了同样固体浓度的建造难度。

实施例中还描述了用于事先估算固体轴向分散系数 $D_{ax,s}$ 的可行方法，该系数用于工业尺寸（直径 $> 1m$ ）的气体-液体-固体流化床反应器。

图 1

液相特性
 $\rho_L = 700 \text{ kg/m}^3, \mu = 1 \text{ cP}$





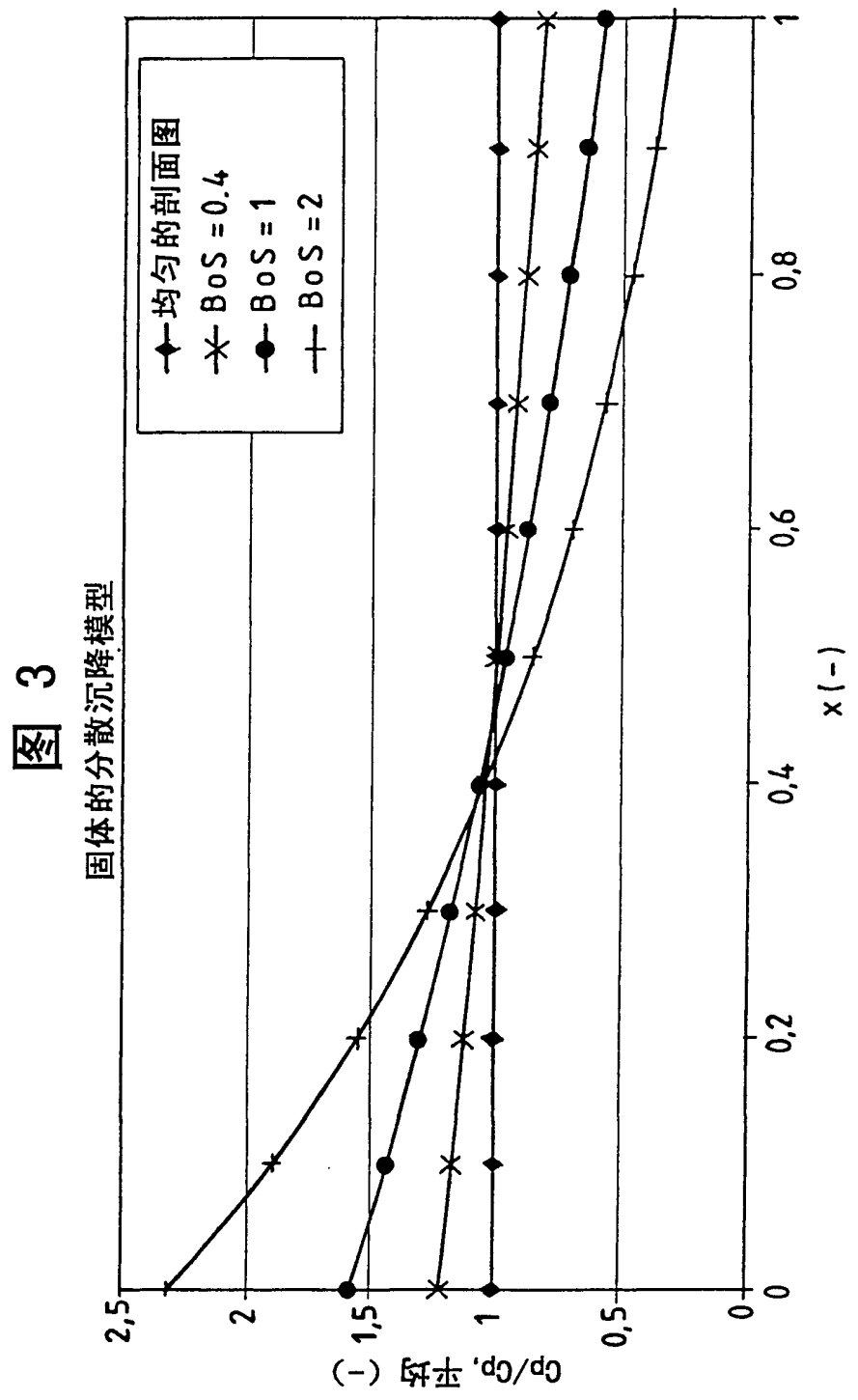


图 4

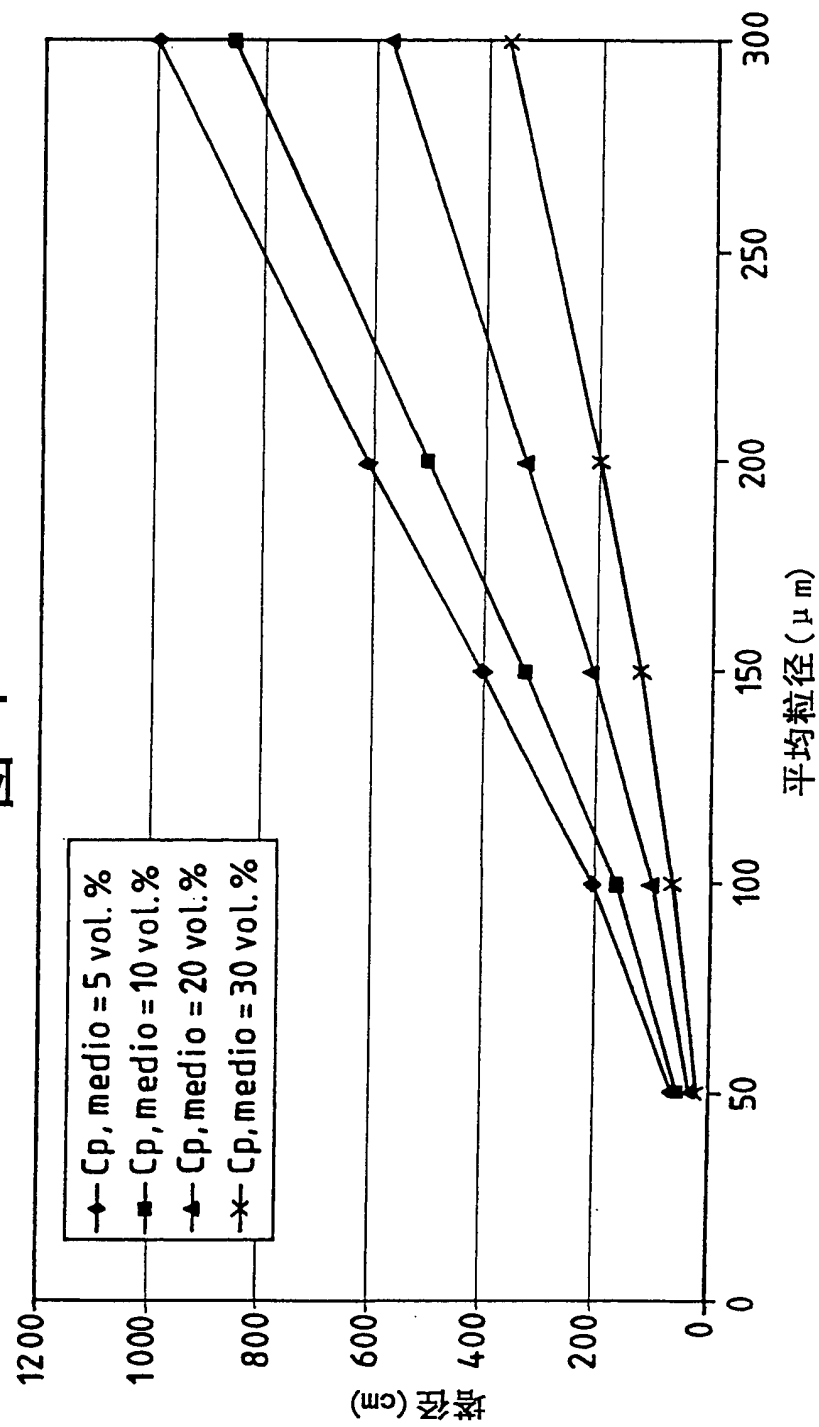


图 5

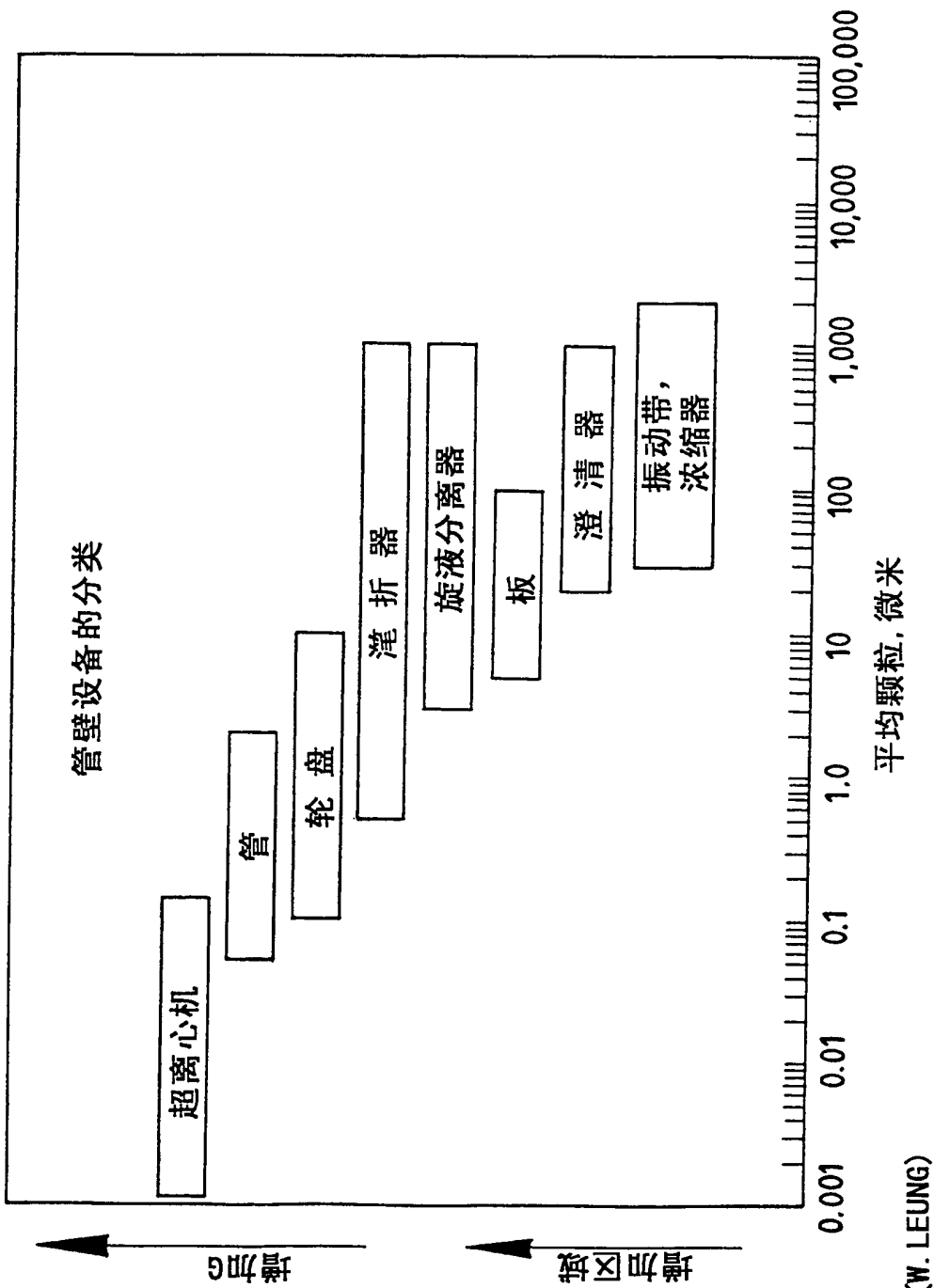


图 6

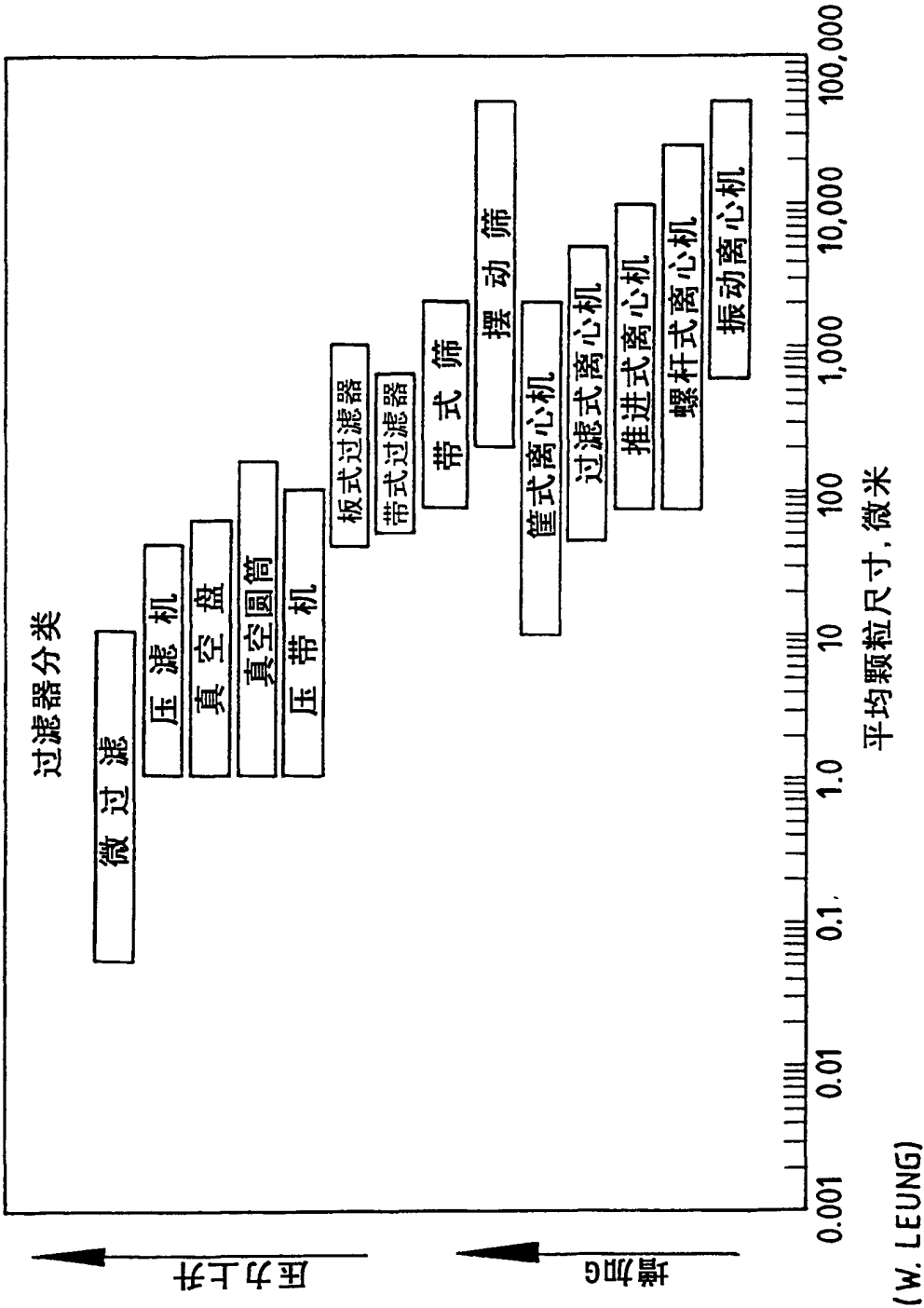


图 7

